Über

die Einwirkung von Kohlendioxyd

auf einige monoalkylierte Dioxybenzole

und

über einige Condensationsprodukte der Euxanthongruppe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Großh. Universität Rostock

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Curt Gentsch

aus Dresden.

Rostock.

C. Hinstorffs Buchdruckerei (Th. Paukstadt).

1890.

Referent: **Dr. Töhl.**

Die Synthese der Salicylsäure, Einwirkung von Kohlendioxyd auf trocknes Phenolnatrium, welche Kolbe zuerst angab und nach ihm benannt worden ist, fand lange Zeit, trotzdem daß manche Hypothese darüber aufgestellt wurde, keine dauernde Erklärung, bis vor mehreren Jahren R. Schmitt*) den Verlauf der Reaktion in seinen einzelnen Phasen klarlegte.

Nachdem nun im Laboratorium des Königl. Polytechnikums zu Dresden Versuche im Gange waren, um die von R. Schmitt modifizierte Synthese der Salicylsäure auf mehrwertige Phenole auszudehnen, war es interessant, zu studieren, wie mehrwertige Phenole, in denen eine Hydroxylgruppe durch ein Alkyl verstopft ist, sich der genannten Reaktion gegenüber verhalten.

Vorliegende Arbeit war deshalb zunächst dazu bestimmt, die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die Alkalisalze der drei monoalkylierten Dioxybenzole:

Hydrochinonmonoäthyläther,
Resorcinmonomethyläther,
Brenzcatechinmonomethyläther

zu studieren und die durch die Einwirkung entstandenen Säuren zu beschreiben.

Weiterhin schien es mir interessant, diese so erhaltenen Säuren nach der Methode von Perkin**) oder auch ihre Ester nach der Methode von Seifert***) zu condensieren, die so entstehenden Condensationsprodukte der Euxanthongruppe zu untersuchen und mit etwa auf andere Weise dargestellten ähnlichen Körpern zu vergleichen.

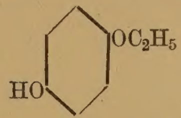
---

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 407.

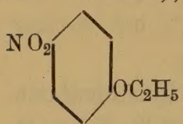
**) Ber. XVI. 339.

***) Inauguraldissertation. Tübingen 1885.

Darstellung des Hydrochinonmonoäthyläthers.



Das Ausgangsmaterial für den Hydrochinonmonoäthyläther bildete das Paranitrophenol, das durch Nitrieren von Phenol und Übertreiben des zugleich entstehenden Orthoprodukts mit Wasserdämpfen leicht zu erhalten ist. Dasselbe wurde durch mehrtägiges Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Bromäthyl am Rückflußkühler in Paranitrophenetol



übergeführt. Dieses wurde dann mit Zinn und Salzsäure reduziert, aus dem gebildeten Zinndoppelsalz peinlichst das Zinn gefällt und so absolut zinnfreies salzsaures Paraamidophenetol erhalten. Dasselbe wurde nun nach den Angaben von A. Hantzsch*) in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure gesättigt und mit Schwefelsäure versetzt, das ausfallende schwefelsaure Paradiazophenetol abfiltriert und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hydrochinonmonoäthyläther übergeführt.

Ein Versuch, das salzsaure oder schwefelsaure Paraamidophenetol in wässriger Lösung mit Natronnitrit und Salzsäure zu diazotieren und die entstehende Lösung des Diazosalzes direkt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, schlug fehl, indem, analog wie bei der Diazotierung von Paraanisidinsulfat**), die Äthylgruppe abgespalten und Hydrochinon gebildet wurde.

Äthylhydrochinonnatrium.

$$C_6H_4 \begin{matrix} OC_2H_5 \ (1) \\ ONa \ \ (4). \end{matrix}$$

Ungefähr 25 g reines, gut getrocknetes Paraoxyphenetol

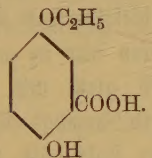
*) Inauguraldissertation. Würzburg 1880.

**) Kolbe, Organ. Chemie III. 42.

wurden in möglichst wenig wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung mit einer solchen Menge einer alkoholischen Lösung von Natronalkoholat versetzt, als zur quantitativen Bildung des Natronsalzes nötig war. Dann wurde im Wasserstoffstrom zur Trockne gedampft und der Rückstand längere Zeit bei 140° C. — bei zu hohen Temperaturen wird dasselbe schwarz und verkohlt — getrocknet. Das vollkommen trockne Natronsalz des Paraoxyphenetols ist ein rein weißes, amorphes Pulver, das, überaus hygroskopisch, sich an der Luft sofort zersetzt und braun und schmierig wird.

Äthoxysalicylsäure.

(Monoäthylgentisinsäure.)



Vollständig trockenes Paraoxyphenetolnatrium wird rasch in einen gut getrockneten eisernen Autoklaven gebracht und derselbe mit einem beträchtlichen Überschuß von Kohlensäure gefüllt (ca. 50 g CO_2 auf 25 g Phenol.). Man bemerkt sofort eine ziemliche Wärmeentwickelung, hervorgerufen durch den primär gebildeten Kohlensäureester des Oxyphenetols. Erhitzt man nun den Autoklaven circa 6 Stunden lang auf 130—40° C., so vollzieht sich die Umlagerung in die Carbonsäure. Mehrfach wiederholte Versuche ergaben folgende Resultate:

Angewandtes Oxyphenetolnatrium.	Theoret. Zunahme.	Gef. Zun.
11,5 g	3,16 g	3,12 g.
20 „	5,5 „	5,4 „

Der Autoklaveninhalt stellt nach dem Erhitzen gewöhnlich eine etwas dunkel gefärbte, sandige Masse dar. Dieselbe wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Säure versetzt; die freie Äthoxysalicylsäure fällt dann schon ziemlich weiß aus.

Diese Rohsäure wird zur Entfernung etwa noch anhängenden Oxyphenetols in Äther gelöst, die Lösung mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Ammon, die kein freies Ammoniak enthalten darf, geschüttelt, von dieser wieder getrennt und die wässrige Lösung nach dem Verjagen des Äthers angesäuert; so fällt die Säure als reiner, weisser Niederschlag zu Boden. Schliesslich wird sie aus verdünntem Alkohol krystallisiert.

Analyse:

0,1989 g exsikkatortrockne Substanz gaben 0,4328 g CO_2 und 0,0983 g H_2O.

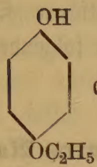
Berechnet für $C_6H_3 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \\ COOH \end{matrix}$: C = 59,34 %. H = 5,48 %.

Gefunden: C = 59,35 „. H = 5,49 „

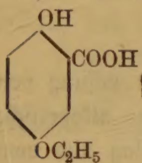
Die Äthoxysalicylsäure ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich; Lösungsflüssigkeiten für dieselbe sind Alkohol, Äther, Chloroform. Sie ist mit Wasserdämpfen nur in geringem Grade flüchtig, zerlegt die Carbonate und giebt mit Basen gut krystallisierende Salze. Mit Eisenchlorid erzeugt ihre Lösung eine tiefblaue Färbung, die sich an der Luft hält, auf Zusatz von Sodalösung aber in weingelb übergeht. Ihre alkalisch-alkoholischen Lösungen zeigen eine violette Fluoreszenz. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in sehr feinen, glänzenden Blättchen, aus stark verdünntem Alkohol in spitzen Nadeln. Die Krystalle gehören dem monoklinen System an, meist Combinationen von Säule, Klinopinakoid, basischem Pinakoid und Hemidomenflächen, und schmelzen glatt auf bei 159° C. ohne Kohlensäureentwickelung zu einer farblosen Flüssigkeit.

Constitution der Äthoxysalicylsäure.

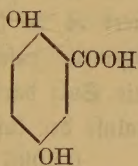
Da bei der Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf trockne Alkalisalze von Phenolen für den Eintritt der Carboxylgruppe nur die Ortho- und die Parastellung in Frage kommen,

im Äthylhydrochinon 

aber die Parastellung besetzt ist, so muß die erhaltene Säure eine Orthosäure der Konstitution



sein. Dafür spricht noch die tiefblaue Farbe, die ihre Lösungen mit Eisenchlorid erzeugen, ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, ihre leichte Löslichkeit in Chloroform und die Bildung von Condensationsprodukten aus der Euxanthongruppe (dieselben sind später beschrieben), eine Reaktion, die auch nur Orthooxycarbonsäuren charakteristisch ist.

Eine Oxysalicylsäure der Konstitution 

wurde zuerst aus Gentisin erhalten und ist als Gentisinsäure bezeichnet worden. Es ist demnach die neue Säure wohl auch als monoäthylierte Gentisinsäure anzusprechen.

Die Paraäthoxysalicylsäure ist noch nicht dargestellt worden. Der ihr entsprechende Aldehyd und der entsprechende Alkohol sind von A. Hantzsch*) aus Äthylhydrochinon mittels Chloroform und Kali dargestellt worden, doch gelang es ihm nicht, den Aldehyd auf irgend eine Weise zu der correspondierenden Carbonsäure zu oxydieren, weil dabei zugleich eine Abspaltung der Äthylgruppe erfolgte.

Die Paramethoxysalicylsäure, welche 17° niedriger schmilzt als die meinige, wurde von Körner und Bertoni**) nach der Kolbe'schen Synthese erhalten.

---

*) Inauguraldissertation. Würzburg 1880.

**) Ber. XIV. 1997.

Die Salze der Äthoxysalicylsäure sind durchgängig wohl charakterisiert. Untersucht wurden folgende:

Äthoxysalicylsaures Natron.

$$C_6H_3\begin{array}{ll} OC_2H_5 & (4) \\ OH & (1). \\ COONa. & (2) \end{array}$$

Setzt man zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Äthoxysalicylsäure die genau äquivalente Menge alkoholische Natronlösung, so fällt sofort ein weißer Niederschlag aus vom Natronsalz der Säure, das sich leicht aus heißem Alkohol umkrystallisieren läßt. Die Krystalle sind wasserfrei und bilden weiße, perlmutterglänzende dünne Blättchen. In gehöriger Verdünnung zeigt die alkoholische Lösung eine blaue Fluorescenz. Aus Wasser, in dem sich das Salz außerordentlich leicht auflöst, krystallisiert es in langen, farblosen Nadeln, die aber an der Luft ungemein rasch weiß und opak werden und dann das wasserfreie Salz darstellen.

Analyse der lufttrocknen Substanz:

0,2095 g gaben 0,0726 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_3\begin{array}{l} OCH_5 \\ OH \\ COONa \end{array}$: 11,27 % Na.

Gefunden: 11,22 „ „

Äthoxysalicylsaures Ammon.

$$C_6H_3\begin{array}{ll} OC_2H_5 & (4) \\ OH & (1). \\ COONH_4 & (2) \end{array}$$

Löst man Äthoxysalicylsäure in der nötigen Menge wässrigen Ammoniaks und dampft man die erhaltene Lösung stark ein, so krystallisieren nach einigem Stehen weiße, nadelförmige Krystalle aus, bestehend aus dem Ammonsalz der Äthoxysalicylsäure. Dasselbe ist überaus leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Krystallwasser scheint das Salz nicht zu binden, wenigstens konnte

dieses nicht direkt nachgewiesen werden, da das Salz schon bei 100° sich unter Zersetzung dunkel färbte, wobei deutlich Ammoniakgeruch wahrgenommen wurde. Um darüber Aufschluß zu erhalten, wurde sowohl frisch bereitetes Ammonsalz, als auch solches, das mehrere Tage im Exsikkator gestanden hatte, der Analyse unterworfen. Dieses Verfahren führte zu dem Resultate, daß das Ammonsalz kein Krystallwasser bindet.

Analysen:

I. In 0,3016 g Substanz wurden nach Kjeldahl gefunden 0,0256 g NH_3 d. i. 8,50 % NH_3

Berechnet für $C_6H_3 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \\ COONH_4 \end{matrix}$: 8,55 „ „

II. 0,2139 g Substanz gaben 0,4275 g CO_2 und 0,1299 g H_2O.

Demnach gefunden: C = 54,45 %. H = 6,73 %.
Berechnet: C = 54,27 „ H = 6,53 „

Bei der Annahme von einem Molekül H_2O enthielte das Ammonsalz 49,8 % C.

Äthoxysalicylsaures Silber.

$$C_6H_3 \begin{matrix} OC_2H_5 & (4) \\ OH & (1). \\ COOAg & (2) \end{matrix}$$

Bringt man zu einer wässrigen Lösung von äthoxysalicylsaurem Natron oder Ammonium eine wässrige Lösung der zur quantitativen Umsetzung ins Silbersalz erforderlichen Menge Silbernitrat, so scheiden sich weiße Flocken des Äthoxysalicylsauren Silbers ab. Dasselbe löst sich nicht in kaltem, wohl aber etwas in heißem Wasser und kann aus diesem auch in feinen, weißen Nadeln krystallisiert erhalten werden. Beim längeren Kochen der wässrigen Suspension scheidet sich bald metallisches Silber ab, wie das Salz auch in trocknem Zustande bei einigem Stehen am Lichte bald sich dunkel anfärbt. Doch kann es ohne merkliche Zersetzung bei 100° getrocknet werden.

Die Analyse wurde einfach durch Glühen im Tiegel ausgeführt, wobei metallisches Silber quantitativ zurückbleibt.

Analyse:

0,2195 g gaben 0,0825 g Silber, d. i. 37,58 % Ag.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\COOAg\end{cases}$: 37,37 „ „

Von den übrigen Salzen der Äthoxysalicylsäure ist das

Bleisalz am unlöslichsten; dasselbe fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu einer Lösung von äthoxysalicylsaurem Natron in Form weißer Flocken nieder; das

Kupfersalz wird aus konzentrierten Lösungen als grüner Niederschlag gefällt und löst sich in Wasser mit grüner Farbe; das

Kalksalz krystallisiert nadelförmig und ist verhältnismäßig leicht löslich in Wasser, wie auch das

Barytsalz noch ziemlich wasserlöslich ist.

Äthoxysalicylsäure-Äthylester.

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5 & (4)\\OH & (1).\\COOC_2H_5 & (2)\end{cases}$$

5 g Äthoxysalicylsäure wurden in 15 g wasserfreiem Alkohol gelöst und die Lösung zunächst unter Abkühlen mit Salzsäuregas gesättigt, dann noch einige Zeit in der Siedehitze mit Salzsäure behandelt. Beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem dicken Brei ausgeschiedenen Äthyläthers. Derselbe wurde mit Wasser vollständig ausgefällt und zur Entfernung etwa noch nicht umgesetzter freier Säure mit Sodalösung behandelt. Dann wurde das Produkt in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser verdünnt: beim Erkalten tritt erst eine milchige Trübung ein von zunächst ölig ausgeschiedenem Ester, und nach einigem Stehen ist die ganze Masse erstarrt von weißen, glänzenden Tafeln, anscheinend des monoklinen Systems, von Äthoxysalicylsäureäthylester. Die Krystalle schmelzen bei 63,5° C. und lösen sich in

den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit Alkalien wird der Ester in seine Komponenten, Äthoxysalicylsäure und Äthylalkohol, gespalten, in wenig kalter Natronlauge löst sich der Ester unzersetzt auf. Mit Eisenchlorid erzeugen die Lösungen die der Säure charakteristische Blaufärbung.

Analyse:

0,1998 g Substanz gaben 0,4602 g CO_2 und 0,1197 g H_2O

Berechnet für $C_6H_3 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OH \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$: C = 62,86 %. H = 6,66 %.

Gefunden: C = 62,83 „ H = 6,65 „

Äthoxysalicylsäure-Phenylester.

$$C_6H_3 \begin{matrix} OH & (1) \\ OC_2H_5 & (4). \\ COOC_6H_5 & (2) \end{matrix}$$

Die Phenylester wurde nach der von Nencki*) angegebenen und von Seifert**) ausgearbeiteten Methode dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle Äthoxysalicylsäure und Phenol in einem Kölbchen zusammengeschmolzen. Es trat dies bei 140° C. ein. Hierauf ging ich in der Temperatur zurück auf 130° und gab ein wenig mehr als die theoretisch nötige Menge Phosphoroxychlorid hinzu. Sofort begann eine sehr lebhafte Salzsäureentwickelung, während welcher ich das Gemisch bis auf 120° abkühlen ließ. Gegen Ende der Reaktion bildeten sich im Kölbchen zwei Schichten; die obere Schicht wurde von der unteren, größtenteils Phosphorsäurehaltigen abgegossen und in kaltem Wasser aufgefangen. Hier setzte sich die Schmelze als gelber Teig ab. Derselbe wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann zur weiteren Reinigung mit Sodalösung in einer Reibschale zusammengerieben, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfand. Hierauf wurde

---

*) Journ. für pr. Chem. 25,282.

**) Dissertation. Tübingen 1885.

die Masse, die noch immer einen gelben, klebrigen Teig bildete, längere Zeit unter kaltem Wasser stehen gelassen. Nach Verlauf von ungefähr zwei Tagen war dieselbe zu einer harten Kruste erstarrt, die gepulvert und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es setzte sich der Ester zunächst in gelben Öltröpfchen zu Boden, die nach einiger Zeit sich zu derben, hellglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 56° C. anordneten.

Analyse:

0,2015 g Substanz gaben 0,5153 g CO_2 und 0,1017 g H_2O.

Demnach gefunden: 69,72 % C. 5,62 % H.

Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\\COOC_6H_5\end{matrix}$: 69,76 „ „ 5,42 „ „

Acetyl-Äthoxysalicylsäure. Äthyl-acetyl-Gentisinsäure.

$$C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\OCOCH_3.\\COOH\end{matrix}$$

Zur Acetylierung wurde die Äthoxysalicylsäure mit ungefähr der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid behandelt; sie löste sich sofort darin auf, und nun wurde die Lösung einige Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}O = C_6H_3\begin{matrix}OCOCH_3\\OC_2H_5\\COOH\end{matrix} + CH_3COOH.$$

Nach Beendigung der Einwirkung wurde der Überschuß an Essigsäureanhydrid abdestilliert, und auf Zusatz von Wasser fiel die acetylierte Säure nieder. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet die Acetyl-Äthoxysalicylsäure sehr schöne, lange Nadeln, die bei 126° C. schmelzen. Doch schmelzen dieselben schon unter heißem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit. Die Lösung der acetylierten Säure reagiert stark sauer; in kalten Alkalien löst sie sich unter Bildung ihrer Salze auf, beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird die Verbindung verseift.

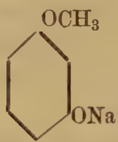
Analyse:

0,2090 g Substanz geben 0,4499 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.

Demnach gefunden: C = 58,71 %. H = 5,55 %.

Berechnet für $C_6H_3 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OCH_3CO \\ COOH \end{matrix}$: C = 58,80 „ H = 5,36 „

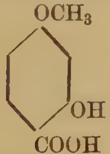
Einwirkung von Kohlendioxyd auf Monomethylresorcinnatrium.



Der Resorcinmonomethyläther wurde dargestellt nach Tiemann und Parrisius*) aus Resorcin, Holzgeist, Natrium und Jodmethyl durch Kochen am Rückflußkühler und Fraktionieren des gebildeten Produktes. Man erhält so leicht 25 % des angewandten Resorcins an Monoäther vom Siedepunkt 243—44°.

Derselbe wurde in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge versetzt, die Lösung im Wasserstoffstrom eingedampft und bei 150° getrocknet. Das Monomethylresorcinnatrium wird so als amorphes Pulver erhalten, ist an der Luft ziemlich beständig, färbt sich aber beim Trocknen stets rot an.

Methyl β Resorcylsäure.



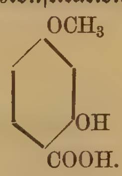
Das trockne Natronsalz des Resorcinmonomethyläthers

*) Ber. XIII. 2362.

wurde in einen eisernen Autoklaven geschickt und unter Kohlensäuredruck mehrere Stunden bei 150° erhalten. Hierauf wurde der Autoklaveninhalt in Wasser gebracht, in dem er sich vollständig auflöste, und nach dem Ansäuern der Lösung fiel ein dicker, gelbgefärbter Krystallbrei nieder. Es zeigte sich, daß 8,3 g Methylresorcinnatrium 2,46 g Gewichtszunahme erfuhren, während 2,5 g die theoretische Zunahme für eine Monocarbonsäure ist.

Die Rohsäure wurde durch Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und krystallisierte in prachtvollen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 154° C. Die wässrige Lösung treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus und wird durch Eisenchlorid tief rotviolett gefärbt.

Tiemann und Parrisius*) stellten aus β Resorcylsäure, welche sie durch Erwärmen von Resorcin mit einer Lösung von Kaliumbicarbonat erhielten, durch Behandeln mit Jodmethyl und Kali eine Monomethyl β Resorcylsäure $C_6H_3 \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ OH & (3) \\ COOH & (4) \end{array}$ dar. Diese Säure stimmt nun in ihrem Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen, ihrer Färbung mit Eisenchlorid und allen anderen Reaktionen vollständig mit der meinen überein, so daß es zweifellos ist, daß beide Säuren identisch sind. Es kommt also der erhaltenen Säure die Konstitution jener zu, nämlich:



Bemerkt sei noch, daß auch beim Erhitzen des Autoklaven auf höhere Temperatur bis zu 230° ausschließlich die beschriebene methylierte β Resorcylsäure entsteht.

---

*) Ber. XIII. 2375.

Einwirkung von Kohlendioxyd auf Monomethylbrenzcatechinnatrium.

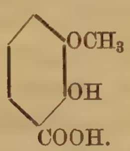
Guajacolnatrium.

$$C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ ONa & (2). \end{matrix}$$

Das Ausgangsprodukt für die Untersuchung war das Guajakol, das ich in genügender Reinheit direkt aus dem Handel beziehen konnte. Aus diesem wurde auf dieselbe Weise, wie bei den anderen Phenolen schon beschrieben wurde, das Guajakolnatrium dargestellt und bei 160° getrocknet.

Vollkommen trocknes Guajakolnatrium ist von rein weißer Farbe und zeichnet sich durch seine verhältnismäßige Beständigkeit vorteilhaft aus.

Guajakolmonocarbonsäure.



Das vollständig trockne Natronsalz des Guajakols wurde im eisernen Autoklaven mit überschüssiger Kohlensäure zusammengebracht und 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Öffnet man den Autoklaven alsdann, so bildet sein Inhalt eine dunkelblaue bis graue sandige Masse. Dieselbe löst sich leicht mit rotvioletter Farbe im Wasser. Wird die Lösung filtriert und mit Salzsäure angesäuert, so scheiden sich dunkelrote Öltropfen ab, die sich rasch als ölige Schicht am Boden sammeln. Löst man dieses Öl zur Entfernung nicht umgesetzten Guajakols in Äther und versetzt die ätherische Lösung mit kohlensaurem Ammon, so findet eine heftige Kohlensäureentwickelung statt, und die wässrige Lösung enthält das Ammonsalz der Guajakolcarbonsäure. Säuert man dann an, so fällt die Säure zunächst als schwere, ölige, rote Masse zu Boden. Trennt man dieselbe von der darüber stehen-

den Flüssigkeit und läßt sie einige Zeit an der Luft stehen, so erstarrt sie zu einem braunen Kuchen. Behandelt man denselben mit heißem Wasser, so schmilzt er wieder, und aus der wässrigen Lösung krystallisieren beim Erkalten schöne Krystalle, die noch etwas rötlich gefärbt sind, bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser aber als reine, weiße, monokline Tafeln sich abscheiden. Dieselben wurden abfiltriert, bei 110° gut getrocknet und der Analyse unterworfen.

I. Angewandt 0,2014 g Substanz gaben 0,4206 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.

Demnach gefunden: 56,96 % C. 5,30 % H.

II. 0,1932 g Substanz gaben 0,4049 g CO_2 und 0,0873 g H_2O.

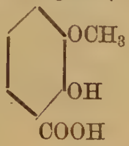
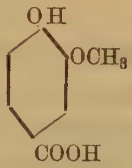
Gefunden: 57,14 % C. 5,02 % H.

Berechnet für $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \\ COOH \end{matrix}$: 57,14 „ „ 4,77 „ „

Die Analyse stimmt also auf eine Monocarbonsäure. Es ist von großer Wichtigkeit für die Darstellung der Säure, beim Erhitzen des Autoklaven die angegebene Temperaturgrenze nicht zu überschreiten, indem bei höheren Temperaturen, wie zur selben Zeit, als gegenwärtige Untersuchung im Gange war, im Organischen Laboratorium des Königl. Polytechnikums zu Dresden festgestellt wurde, eine Guajakoldicarbonsäure sich bildet.

Die Guajakolmonocarbonsäure schmilzt bei 138—39°, doch schmilzt sie schon unter heißem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, Äther und Alkohol. Aus ihren Salzlösungen wird sie durch Bleiacetat als weißer, krystalliner Niederschlag gefällt. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung eine blauviolette Farbe, welche auf Zusatz von Natroncarbonatlösung in weingelb übergeht.

Für ihre Konstitution als Orthosäure spricht die relativ niedere Temperatur, bei der sie sich bildet (120°), die leichte Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, die Blaufärbung ihrer wässrigen Lösung mit Eisenchlorid, die leichte Löslichkeit in Chloroform

und die Bildung von Condensationsprodukten aus der Gruppe des Euxanthons (vgl. das folgende). Die Guajakolcarbonsäure hat also die Constitution:  und ist isomer der Vanillinsäure, welcher die Konstitution:  zukommt.

Condensationsprodukte aus der Euxanthongruppe.

R. Seifert*) machte im Dresdner Laboratorium die Beobachtung, daß der Phenylester der Salicylsäure in Phenol, Kohlensäure und Diphenylenketonoxyd zerfällt, wenn man denselben längere Zeit im Sieden erhält:

$$2C_6H_4\begin{matrix}OH\\COOC_6H_5\end{matrix} = 2C_5H_5OH + CO_2 + C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C_6H_4.$$

Zu demselben Körper gelangte W. H. Perkin**), indem er Salicylsäure einige Stunden mit Essigsäureanhydrid erhitzte und das Reaktionsprodukt der Destillation unterwarf:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}HOOC\\HO\end{matrix}>C_6H_4 = CO_2 + 2H_2O +$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C_6H_4.$$

Da nun die drei im vorhergehenden beschriebenen Carbonsäuren, Äthylgentisinsäure, Methyl-β-Resorcylsäure und Guajakolcarbonsäure, sich von der Salicylsäure dadurch unterscheiden, daß sie im Phenylkern noch ein zweites, durch ein Alkyl verstopftes Hydroxyl enthalten, so war es wahrscheinlich, daß bei Anwendung der Perkin'schen resp. der Seifert'schen Reaktion auf die drei genannten Säuren die Reaktion in ganz analoger Weise verlaufen würde, zumal die zweite Hydroxylgruppe, die durch ein Alkyl verstopft ist, nicht mit in Reaktion treten konnte, und man zu Körpern gelangen würde, die sich direkt von zweifach hydroxylierten Diphenylenketonoxyden ableiten.

---

*) Inauguraldissertation. Tübingen 1885.
**) Ber. XVI. 339.

Nach den Untersuchungen von Salzmann und Wichelhaus*), Graebe und Elrard**) und Graebe***) ist das Euxanthon ein Dioxyderivat des Diphenylenketonoxyds, die zu erwartenden Körper mußten also alkylierte Euxanthone sein, welche entweder mit dem aus Naturprodukten erhaltenen Euxanthon identisch oder isomer sind.

Condensation von Äthoxysalicylsäure mit Essigsäureanhydrid.

5 g Äthoxysalicylsäure wurden mit 12—15 g Essigsäureanhydrid 4—6 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde die Lösung, ohne daß die gebildete acetylierte Säure isoliert wurde, direkt in eine kleine Retorte von höchstens 10 ccm Inhalt gebracht und der Destillation unterworfen. Zuerst ging Essigsäure über, dann überschüssiges Essigsäureanhydrid, und hierauf stieg die Temperatur rasch über 300° C., die Masse blähte sich unter Gasentwickelung stark auf, und es destillierten wenige Tropfen eines gelblich gefärbten Öls. Die Hauptmasse des Retorteninhalts zersetzte sich unter Verkohlung.

Nach längerem Stehen erstarrte das Destillat zu einem Krystallbrei. Derselbe wurde in Alkohol gebracht, in dem er sich rasch auflöst, zur Lösung einige Tropfen Natronhydrat gegeben und die heiße Lösung mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung verdünnt. Mit übergegangene acetylierte Säure wird durch das zugesetzte Natron in Lösung gehalten, und beim Erkalten scheiden sich feine gelbe Flocken aus. Dieselben wurden noch wiederholt auf dieselbe Weise umkrystallisiert, zuletzt ohne

---

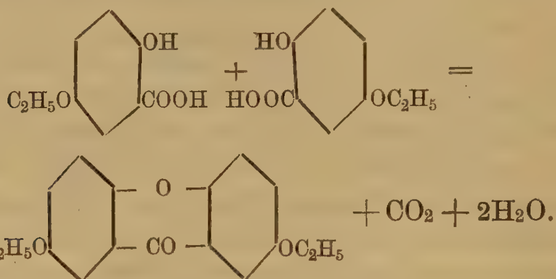
*) Ber. X. 1403.
**) Ber. XV. 1677.
***) Ber. XXI. 501.

Zusatz von Natron aus reinem Alkohol. Das Condensationsprodukt bildet dann eine rein weiße, wollig verfilzte Masse, welche unter dem Mikroskop sich als ein Geflecht feiner weißer Nadeln erweist. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende auf Diäthyl-iso-euxanthon stimmende Werte:

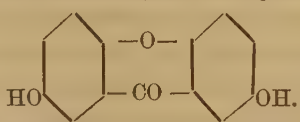
0,1982 g Substanz gaben 0,5204 g CO_2 und 0,0123 g H_2O.

Demnach gefunden: 71,58 % C. 5,64 % H.
Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$: 71,84 „ „ 5,64 „ „

Die Condensation nach der Perkin'schen Methode erfolgt in der Weise, daß das Carbonyl an Stelle der Carboxyle, der Sauerstoff an Stelle der Hydroxyle tritt:



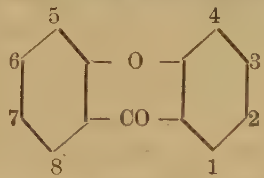
Der erhaltene Körper ist also der Diäthylester eines symmetrisch konstituierten Isoeuxanthons der Form:



Der Ester ist unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Äther und Alkohol, in letzterem mit blauvioletter Fluorescenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit weingelber Farbe und intensiv blaugrüner Fluorescenz, eine Erscheinung, die auch dem Euxanthon eigen ist und für die Körper der Euxanthongruppe charakteristisch zu sein scheint. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 154° C., während der von C. Graebe und Ebrard dargestellte Diäthylester des wahren Euxanthons bei 126° schmilzt. Es sind also beide nur isomer. Leider konnte

die Ausbeute bei der Condensation nie über 4 Prozent der angewandten Säure gesteigert werden.

In einer soeben erschienenen Arbeit über die Euxanthongruppe*) macht C. Graebe den Vorschlag, das Diphenylenketonoxyd, von dem sich, ähnlich wie vom Anthrachinon, viele Verbindungen ableiten, als Xanthon zu bezeichnen, und benennt die freien Stellungen mit den Zahlen 1—8, indem er von der Carbonylgruppe aus zählt, nach dem Schema:



Nach diesem Vorgange ist das obige aus Äthylgentisinsäure mit Essigsäureanhydrid erhaltene Produkt als der Diäthylester eines Dioxyxanthons der Stellung 2—7 zu bezeichnen.

Von den übrigen Dioxyxanthonen sind außer dem Euxanthon, dessen 3—7 Stellung kürzlich durch die Synthese Graebe's aus Gentisinsäure und β Resorcylsäure unzweifelhaft nachgewiesen worden ist, noch zwei Isomere bekannt. Das eine β Isoeuxanthon von der Stellung 2—4, 2—5 oder 2—7 erhielt C. Graebe aus Dinitroxanthon, das zweite mit der Stellung 3—6 stellten Bistrzycki und v. Kostanecki**) aus β Resorcylsäure dar.

Condensationsprodukt aus dem Äthylhydrochinonester der Äthoxysalicylsäure.

Die Darstellung des Äthoxysalicylsäureäthylhydrochinonesters wurde wiederum nach der Seifert'schen Methode ausgeführt. Bei 150° waren Äthylhydrochinon und Säure zusammengeschmolzen, es wurde Phosphoroxychlorid zugegeben und zur

*) Ann. d. Chem. 254 S. 265.

**) Ber. XVIII. 1984.

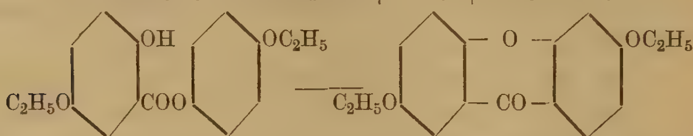
weiteren Reinigung nun genau so verfahren, wie bei der Darstellung des Phenylesters beschrieben wurde.

Der reine Ester, dem die Konstitution

$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OC_2H_5 \\ COOC_6H_4OC_2H_5 \end{cases}$ zukommt, bildet dicke, sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzpunkt 68° C.

Es war nun zu erhoffen, daß durch Anwendung der Seifertschen Kondensation auf obigen Ester, — in gleicher Weise, wie Graebe und Feer*) aus dem Parakresolester der Salicylsäure $C_6H_4{}^{OH}_{COOC_6H_4CH_3}$ ein methyliertes Diphenylenketonoxyd erhielten, — sich hier der Diäthylester eines dem vorigen isomeren, aber unsymmetrisch konstituierten Euxanthons bilden würde, nach der Gleichung:

$$2C_{17}H_{18}O_6 = C_{17}H_{16}O_4 + CO_2 + 2C_8H_{10}O_2$$



Ester. Condensationsprodukt.

Der Ester wurde also mehrere Stunden im Sieden erhalten, was zwischen 290 und 300° unter lebhafter Kohlensäureentwickelung stattfand. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung wurde das Produkt der Destillation unterworfen. Zunächst destillierte eine hellgelbe Flüssigkeit, die sofort zu einem gelben Kuchen erstarrte, hierauf ein dunkles Öl, das erst nach langem Stehen fest wurde. Das erste Destillat war in Natronlauge leicht löslich, ließ sich mit Säuren aus der alkalischen Lösung wieder ausfällen und wurde durch seine Krystallform, Schmelzpunkt von 66° usf. hinreichend als Monoäthylhydrochinon, $C_6H_4{}^{OC_2H_5\ (1)}_{OH\ \ (4)}$ charakterisiert.

Die zweite Fraktion wurde nach dem Erstarren in Alkohol

---

*) Ber. XIX. 2611.

gelöst und nun wie das vorige Condensationsprodukt unter Zusatz von Alkali wiederholt aus Alkohol krystallisiert.

Analyse:

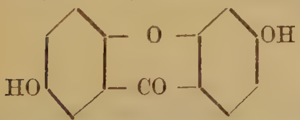
0,2053 g Substanz gaben 0,5396 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.

Also gefunden: 71,66 % C. 5,70 % H.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$: 71,84 „ „ 5,64 „ „

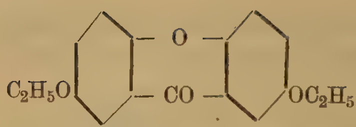
Das erhaltene Condensationsprodukt zeigte nun ein eigentümliches Verhalten. Es bildete ebenfalls fein verfilzte Nadeln, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Äther und Alkohol, löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit weingelber Farbe und der Euxanthonderivaten charakteristischen blaugrünen Fluorescenz und zeigte genau denselben Schmelzpunkt 154° C. wie das vorige Condensationsprodukt. Auch das optische Verhalten der Krystalle ist dasselbe. Es ist daher von größter Wahrscheinlichkeit, daß die beiden erhaltenen Condensationsprodukte nicht nur isomer, sondern sogar identisch sind.

Auch G. Bunge*) fand bei der Darstellung von Dimethyldiphenylenketonoxyden und Tetramethyldiphenylenketonoxyden aus Xylenolcarbonsäuren, daß die nach den analogen Reaktionen erhaltenen Körper, die theoretisch nur isomer sind, ganz identisches Verhalten zeigen. Inzwischen hat nun C. Graebe nachgewiesen, daß dem Euxanthon die unsymmetrische Konstitution



zukommt. Wäre die Condensation des zweiten Produkts nach der angenommenen Formel erfolgt, so hätte der Diäthylester dieses Euxanthons vom Schmelzpunkt 126° C. entstehen müssen. Ich erhielt aber das erste Produkt wieder, woraus hervorgeht, daß bei der Condensation der Phenylkern der Estergruppe jedenfalls direkt als Hydrochinonmonoäthyläther abgespalten wird und je zwei Säurereste sich wie beim vorigen Produkt zu demselben symmetrisch gebauten Körper

*) Inauguraldissertation. Jena 1889.



kondensieren.

Indessen kommt man auch zu demselben Körper, wenn man nach C. Graebe*) annimmt, daß von 2 Molekülen des Esters nur eins zur Bildung des Dioxyxanthons dient und das zweite zerfällt. Es lagert sich bei der hohen Destillationstemperatur der Ester um in eine äthylierte Phenyläthoxysalicylsäure, die sofort unter Wasserabspaltung in Dioxyxanthon übergeht, während das frei werdende Wasser ein zweites Molekül Ester verseift und die gebildete Äthoxysalicylsäure sich in Kohlensäure und Äthylhydrochinon spaltet, entsprechend den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \overset{(1.)}{C_2H_5O}C_6H_3 < \begin{matrix} \overset{(4.)}{OH} \\ \underset{(1.)}{COO}C_6H_4\underset{(4.)}{OC_2H_5} \end{matrix} =$$

$$\overset{(1.)}{C_2H_5O}C_6H_3 \overset{(4.)}{<} \begin{matrix} \overset{(1.)}{O}C_6H_4\overset{(4.)}{OC_2H_5} \\ COOH \end{matrix} =$$

$$\overset{(1.)}{C_2H_5O}C_6H_3 \overset{(4.)}{<} \begin{matrix} \overset{(1.)}{O} \\ CO \end{matrix} > C_6H_3\overset{(4.)}{OC_2H_5} + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad C_2H_5OC_6H_3 \begin{matrix} OH \\ COOC_6H_4OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O =$$

$$2\ C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ OC_2H_5 \end{matrix} + CO_2.$$

Um nun zu einem anders konstituierten Dioxyxanthon zu gelangen, wandte ich mich zu den andern, in dieser Arbeit bereits beschriebenen Orthooxycarbonsäuren, welche ebenfalls ein alkyliertes Hydroxyl, aber in andrer Stellung als in der Äthylgentisinsäure besitzen und somit auch anders konstituierte Dioxyxanthonderivate zu liefern versprachen.

---

*) Ann. d. Chem. 254, S. 265.

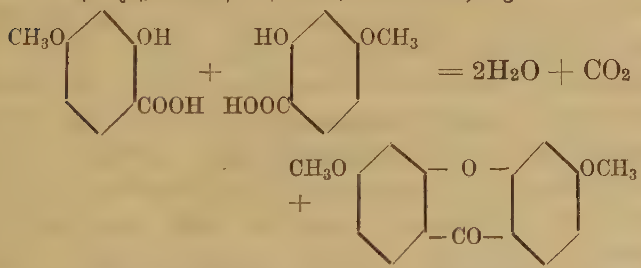
Condensation der Methyl-β-Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid.

Die Condensation der Methyl-β-Resorcylsäure mit Essigsäureanhydrid geschah in genau analoger Weise als es bei der Condensation der Äthoxysalicylsäure beschrieben wurde. Die Säure wurde mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden im Sieden erhalten, hierauf die Lösung der Destillation unterworfen und das Destillat auf dieselbe Weise, wie früher beschrieben, gereinigt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen bei 110° wurde der Körper der Analyse unterworfen.

0,1897 g Substanz gaben 0,4880 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$: 70,31 % C. 4,69 % H.
Gefunden: 70,16 „ „ 4,68 „ „

Der Prozeß verlief also nach der Gleichung:



Das erhaltene Produkt ist also der Dimethylester des symmetrischen Isoeuxanthons der Stellung 3—6, das von Bistrzycki und v. Kostanecky*) durch Condensation der β Resorcylsäure dargestellt wurde. Die Ausbeute konnte hier bis 10 % der angewandten Säure gesteigert werden. Der Ester bildet sehr kleine, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 169° C., die nur schwierig sublimieren, löslich in Alkohol, Äther und konzentrierter Schwefelsäure. Die letztere Lösung sieht weingelb und fluoresciert blau.

---

*) Ber. XVIII. 1984.

Condensation von Guajakolmonocarbonsäure mit Essigsäureanhydrid.

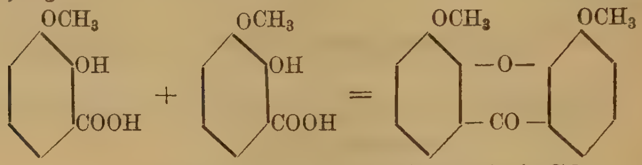
Die Condensation der Säure wurde wiederum in bekannter Weise ausgeführt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Produkt analysiert:

0,2050 g Substanz gaben 0,5270 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$: 70,31 % C. 4,69 % H.

Gefunden: 70,19 „ „ 4,70 „ „

Der Prozeß der Condensation verlief also nach der Gleichung:

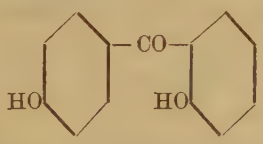


$+ 2H_2O + CO_2$.

Das erhaltene Condensationsprodukt ist also der Dimethylester eines symmetrisch gebauten Isoeuxanthons, in dem die Hydroxyle die Stellung 4—5 einnehmen. Das reine Produkt bildet schöne, weiße, seidenglänzende Nadeln, die sich wollartig verfilzen, leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich auch dieses mit der bekannten weingelben Farbe und blaugrünen Fluoreszenz. Der Ester sublimiert unzersetzt in schönen, weißen Nadeln und schmilzt bei 239° C. unter teilweiser Sublimation. Leider konnte auch hier die Ausbeute nie über 4 Prozent der angewandten Säure gesteigert werden.

Versuche zur Darstellung von Euxanthoncarbon-säuren.

Bei der geringen Ausbeute, welche die beschriebenen Condensationen an alkylierten Dioxyxanthonen ergaben, konnte ich nicht hoffen, genügend Material darzustellen, um in denselben die Alkyle abzuspalten und so die Isoeuxanthone, von denen sie abstammen, rein darzustellen. Doch schien es mir interessant, zu untersuchen, ob das Euxanthon und seine Isomeren, die ja zwei Hydroxylgruppen enthalten und so als zweiwertige Phenole gelten können, nach Ersetzung der beiden Wasserstoffe durch Alkalimetalle, mit Kohlensäure unter Druck und bei höheren Temperaturen entsprechende Oxycarbonsäuren lieferten. Der Versuch war um so interessanter, als es P. Maiwald im Dresdner organischen Laboratorium nicht gelungen ist, durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Alkalisalze des Dioxybenzophenons,



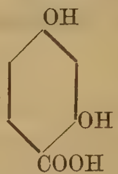
, erhalten aus Phenol und Salicylsäure, eine Carbonsäure darzustellen. Es stand mir eine kleine Menge Euxanthon zur Verfügung, und ich führte folgende Versuche aus:

1. Trocknes Euxanthonkalium, erhalten durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Euxanthon mit der entsprechenden Menge alkoholischen Kalis, wurde im eisernen Autoklaven mit flüssiger Kohlensäure bei 130° 5 Stunden lang erhitzt.

2. Trocknes Euxanthonnatrium wurde 5 Stunden lang mit Kohlensäure unter Druck bei einer Temperatur von 185° erhitzt.

In beiden Fällen zeigte sich keine Einwirkung der Kohlensäure auf das Euxanthon.

Ferner stellte ich mir das von Bistrzycki und St. von Kostanecki erhaltene Isoeuxanthon dar. Resorcin wird mit Kaliumbicarbonat in wässriger Lösung erhitzt und die entstehende

β Resorcylsäure  mit Essigsäureanhydrid kondensiert zu

dem Isoeuxanthon der Konstitution 3—6.

Nun wurde:

1. Trocknes Isoeuxanthonnatrium 5 Stunden lang bei 155° unter Kohlensäuredruck,

2. Trocknes Isoeuxanthonkalium 5 Stunden lang bei 190° unter Kohlensäuredruck erhitzt. In beiden Fällen war das Isoeuxanthon unverändert.

Es ließen sich also durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkalisalze der beiden isomeren Euxanthone keine Oxycarbonsäuren darstellen. Es erinnert diese Beobachtung an die schon erwähnte, daß Kohlensäure auch auf o. p. Dioxybenzophenon bei höherem Druck und bei höheren Temperaturen nicht einwirkt, obgleich in allen diesen Verbindungen die entsprechenden Orthostellungen nicht besetzt sind. Der Eintritt der Carbonylgruppe hat also diese Verbindungen so verändert, daß sie der ziemlich allgemeinen Schmitt'schen Reaktion nicht mehr zu folgen im Stande sind.

Zu erwähnen ist noch, daß es mir gelang, durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Euxanthonnatrium im geschlossenen Rohr eine Verbindung darzustellen, die wahrscheinlich einen Kohlensäureester des Euxanthons darstellt. Doch stand mir leider nicht genügend Material zur Verfügung, um gut stimmende

Analysen zu erhalten. Derselbe ist leicht löslich in starkem Alkohol, schwerer in verdünntem und krystallisiert daraus in überaus feinen, schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 122^0. Beim Erwärmen mit Alkali bekam ich sofort wieder Euxanthon. Derselbe hat insofern Interesse, als es vielleicht gelingen wird, denselben unter Kohlensäuredruck in die gesuchte Euxanthoncarbonsäure überzuführen.

Vorliegende Arbeit wurde im Organischen Laboratorium des Königl. Polytechnikums zu Dresden ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Schmitt für die mir jederzeit bewiesene thatkräftige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.